

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-166145

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

C 0 8 J 3/20

C 0 8 J 3/20

C

C 0 9 C 3/10

C 0 9 C 3/10

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平9-335485

(22) 出願日 平成9年(1997)12月5日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 村田 春夫

千葉県佐原市与倉699-35

(72) 発明者 北島 勇夫

茨城県鹿島郡神栖町知手120-1

(72) 発明者 関 俊大

茨城県鹿島郡神栖町知手2972-8

(72) 発明者 今関 美地子

茨城県鹿嶋市宮中2028-5

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 インクジェットプリンター用水性記録液の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】貯蔵安定性に優れたインクジェットプリンター用水性記録液を得ること。

【解決手段】懸濁液の供給口と吐出口を有する、セパレータを有する内壁が円筒状の外部固定容器 (I) と、その内部に所定間隙を介し設けられた、回転軸中心に回転可能な円筒状ロータ (I I) とからなり、当該ロータ (I I) が、円筒内部に中空の液室を有し、液室に向かって懸濁液が供給できる、当該供給口に対向するスリットと、液室外部に通じる円筒側壁に複数の液吐出孔とを有するロータ (I I) であり、外部固定容器 (I) が、当該ロータの円周外壁面と所定間隙を介して対向する、分散媒体よりも小径の複数の穴を有するセパレータが円筒状内壁に設けられた外部固定容器 (I) であり、当該ロータとセパレータとの間隙に分散媒体が充填された分散装置内での滞在時間が30秒以下となる様に懸濁液を供給してインクジェットプリンター用水性顔料分散液を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなるインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法であって、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを含む懸濁液を混合し、顔料を微分散して顔料分散液とするに当たって、分散装置として、懸濁液の供給口と吐出口を有する、セパレータを有する内壁が円筒状の外部固定容器（I）と、その内部に所定間隙を介し設けられた、回転軸中心に回転可能な円筒状ロータ（II）とからなり、当該ロータ（II）が、円筒内部に中空の液室を有し、液室に向かって懸濁液が供給できる、当該供給口に対向するスリットと、液室外部に通じる円筒側壁に複数の液吐出孔とを有するロータ（II）であり、当該外部固定容器（I）が、当該ロータの円周外壁面と所定間隙を介して対向する、分散メディアよりも小さい所定径の複数の穴を有するセパレータが円筒状内壁に設けられた外部固定容器（I）であり、当該ロータとセパレータとの間隙には分散メディアが充填された分散装置を用い、ロータ（II）を回転させながら、容器（I）の供給口からロータのスリットに向けて、液室に懸濁液を供給し、遠心力にて吐出孔から懸濁液を放出し、分散メディアを介してセパレータを通過した懸濁液を容器（I）の吐出口から取り出すに当たり、当該分散装置内での滞在時間が 30 秒以下となる様に懸濁液を供給して、顔料を微分散して顔料分散液とすることを特徴とするインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【請求項 2】 ロータ（II）の回転軸が、水平に設けられている請求項 1 記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【請求項 3】 懸濁液を保持する容器と、循環ポンプを更に設け、顔料が所定の粒子径となった顔料分散液となる様、液吐出口、懸濁液を保持する容器、循環ポンプ、液供給口をこの順序となる様に連結し、懸濁液を上記滞在時間の範囲となる様に循環させ、繰り返して当該懸濁液を処理し、顔料分散液を得る請求項 1 または 2 記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【請求項 4】 アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価 30～150 KOHmg/g のカルボキシル基を有する有機高分子化合物である請求項 1、2 または 3 記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【請求項 5】 アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価 30～150 KOHmg/g かつ水酸基価 20～120 KOHmg/g の、カルボキシル基と水酸基を有する有機高分子化合物である請求項 1、2、3 または 4 記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【請求項 6】 アニオン性基を塩基性化合物で中和して水溶性化したアニオン性基を有する有機高分子化合物と

水性媒体と顔料とを混合し懸濁液として、懸濁液の液媒体中に顔料を均一に微分散させるに当たり、分散装置として、懸濁液の供給口と吐出口を有する、セパレータを有する内壁が円筒状の外部固定容器（I）と、その内部に所定間隙を介し設けられた、回転軸中心に回転可能な円筒状ロータ（II）とからなり、当該ロータ（II）が、円筒内部に中空の液室を有し、液室に向かって懸濁液が供給できる、当該供給口に対向するスリットと、液室外部に通じる円筒側壁に複数の液吐出孔とを有するロータ（II）であり、当該外部固定容器（I）が、当該ロータの円周外壁面と所定間隙を介して対向する、分散メディアよりも小さい所定径の複数の穴を有するセパレータが円筒状内壁に設けられた外部固定容器（I）であり、当該ロータとセパレータとの間隙には分散メディアが充填された分散装置を用い、ロータ（II）を回転させながら、容器（I）の供給口からロータのスリットに向けて、液室に懸濁液を供給し、遠心力にて吐出孔から懸濁液を放出し、分散メディアを介してセパレータを通過した懸濁液を容器（I）の吐出口から取り出すに当たり、当該分散装置内での滞在時間が 30 秒以下となる様に懸濁液を供給して、顔料を微分散して顔料分散液とした後、酸性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物を析出させることにより顔料をアニオン性基を有する有機高分子化合物で被覆し、次いで塩基性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物のアニオン性基を中和して水性媒体中に分散させて水性分散体とし、これを用いて、インクを調製する請求項 1、2、3、4 または 5 記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規にして有用なるインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の環境問題に対応して、印刷インキや塗料を使用する分野では水性化が急速に進んでいる。水性インキや水性塗料に使用される顔料は、その多くが有機顔料であり、水中への分散においては水の大きな表面張力の故に、非水系の分散に比べてなお一層困難をきわめている。

【0003】水中への顔料分散方法として、従来から、さまざまな方法が提示され、また実施されている。

【0004】例えば、T. C. Patton 氏著の「Paint Flow and Pigment Dispersion」（John Wiley & Sons, 1979 年刊、386 頁）には、ボールミル、ペブルミル、高速ディスクインペラー、高速衝突ミル、3本ロールミル、高速ストーンミル、コロイドミル、サンドミル及びバッチ磨砕機等による顔料の分散方法が記載さ

れている。

【0005】また、特開昭56-157470号公報明細書実施例には、ボールミル、アトラクター、サンドミルでの顔料の重合体製造例が記載されている。また、米国特許5310778号公報明細書には、2本ロールミルで分散する方法が記載されている。

【0006】更に、「最新顔料分散技術」（1993年1月6日株式会社技術情報協会発行）には、三本ロール、ボールミル、アトライター、サンドミル及びサンドミルの改良として、ローターとステーターの間隔を狭くしてショートパスをなくしたコボールミルやパールミルPM-DCP型及び網の中のメディアを攪拌することによって槽内全体が流動するバスケットミル等が記載されている。

【0007】上記分散機のうち、サンドミル、コボールミル、パールミルPM-DCP型、更にはダイノミル、ボアミル、ビスコミル及びモーターミル等は流通式湿式ビーズミルとして一般に顔料分散用としてよく使用される。流通式湿式ビーズミルは、送液ポンプによって試料を分散機内部に送り込み、分散機内部に充填した分散媒体（メディア）であるビーズを攪拌翼で回転しながら、ビーズ、攪拌翼、分散機内壁等の中で生じる衝突によって分散し、次いで必要に応じて循環させて更に分散させた後、スリットを通して試料だけを分離、回収するものがある。

【0008】また、流通式湿式ビーズミルは、従来横型のものが主流であったが、近年縦型のものも登場し、ビーズの偏りが生じないような改良がされている。

【0009】これらは、いずれの分散機でも、その出力や回転速度、運転時間などの条件設定によって、顔料の分散粒子径をある程度制御することができる。

【0010】一般に、顔料は、発色性や透明性を上げるためにできるだけ微細化し、その状態を安定に保持することが望ましい。特に、インクジェットプリンター用水性記録液に使用される顔料分散体に対する要求は、より高度の微細化が要求され、分散機も上記パールミル等の高分散型が主流となってきた。また、分散メディアは、ガラスビーズから、より硬度のジルコニアビーズが使用されるようになってきた。

【0011】しかし、一方で、顔料を微細にすればするほど顔料の微細化と同時に顔料一次粒子の破碎が起き、更に、表面エネルギーの増加により、同時に凝集エネルギーが大きくなるため、再凝集が起こりやすくなり、結局は微細化した顔料分散体の貯蔵安定性が損なわれるといった弊害が生じてくる。

【0012】顔料系のインクジェットプリンター用水性記録液の貯蔵安定性改良のためには、分散系に、目的の水溶性樹脂の他に、微細化や安定化のための様々な添加剤が加えられることが一般的に広く行なわれている。

【0013】しかしながら、界面活性剤を用いて分散さ

れた顔料を含有するインクジェットプリンター用水性記録液は、界面活性剤の分子量が小さいことから界面活性剤が表面にブリードしやすく、得られる画像の耐水性がきわめて悪くなり、実用性に乏しいという問題がある。また、水溶性樹脂を含有する水性媒体中に顔料を分散させるには、概して、有機溶剤媒体中に顔料を分散させる場合よりも困難であり、顔料を高度なレベルで微細に分散し、かつ、その状態を安定に保つことは難しい。

【0014】一方、水溶性樹脂を用いて顔料を単に分散させた場合、顔料と樹脂との結合が吸着という弱い結合のみによるものであり、たとえ、製造直後において、微細に分散されていたものであっても、顔料が経時的に凝集するので、貯蔵安定性は良くない、という問題点がある。

【0015】顔料の分散性を改良する方法として、塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂中に分散してなる顔料の水溶性分散体に、酸を添加して当該樹脂を疎水性化することによって樹脂を顔料に固着する、いわゆる酸析法が知られている。

【0016】例えば、ロジンを使用して酸析法により顔料に固着して、分散性の良好な粉末顔料を得る手法が知られている。しかしながら、ロジンは、その分子量が小さいために被膜形成性樹脂となり得ず、インクジェットプリンター用水性記録液に使用した場合、ロジン単独では安定な水性記録液が得られず、また、得られた画像も性能の低いものになってしまう、という問題点がある。

【0017】この問題点を解決するために、特開昭50-122528号公報、特公昭61-11979号公報には、比較的高分子量のアクリル系樹脂という限定された樹脂を使用して酸析を行い、粉末または固形顔料を得る方法が開示されている。

【0018】しかしながら、これらの方法では、いずれも、酸析後に粉末化あるいは固形化されるため、その過程でもって顔料が少なからず凝集してしまい、インクジェットプリンター用水性記録液に使用する際には、再び分散という手間の掛かる工程が必要とならざるを得ない、という問題点がある。しかも、これらの方法で得られる粉末または固形顔料は、未処理の粉末顔料よりも易分散性であるとはいえ、一度粉末化あるいは固形化した顔料であるため、インクジェットプリンター用水性記録液に使用できるような高度な発色性や着色力を発揮する程度に微分散するには、かなりの労力を要する、という問題点もある。

【0019】一方、米国特許4,166,811号明細書には、親水性の高い水溶性樹脂を使用し、酸析後に塩基性化合物でもって再中和を行ない、水性媒体に分散し易い顔料を得る方法が開示されている。

【0020】しかしながら、この方法の基本構成は、塩基性化合物でもって再中和した後に、粉末化または固形化する方法であって、水性媒体中に再分散する際には、

10

20

30

40

50

やはり、一度粉末化あるいは固形化されたものは顔料の再凝集の問題を無視することができず、高度なレベルで被塗物の発色性や着色力を発揮できないといった問題点がある。また、粉末化または固形化後に水性媒体に再分散し易くするために、この方法において使用できる樹脂は、分子量が低く、かつ、酸価がかなり高いものとなっており、着色剤として塗装された塗膜の強靱性や耐水性が極めて低いものになってしまう、という問題点もある。

【0021】また、特開平 9-31360 には、塩基性化合物を用いて中和されたカルボキシル基を有する樹脂でもって微分散された顔料の水性分散体を、酸性化合物を用いて pH を中性または酸性として樹脂を疎水性化することによって樹脂を顔料に強く固着し（いわゆる「酸析」）、次いで、必要に応じて、濾過および水洗後、再度塩基性化合物を用いてカルボキシル基を中和して水に再分散させることによって、光沢、発色性、着色力を高度に発揮するに充分な程度に微分散され、しかも、貯蔵安定性にも優れた水性顔料分散体を得ることができることが記載されている。

【0022】しかし、インクジェットプリンター用水性記録液には、一般に、インクとしての印字特性を付加するため、エチレングリコール、グリセリン、pH 調整剤、活性剤等を加えるため、上記ヨーロッパ特許 778,321 号及び特開平 9-31360 のような方法で得られた水性顔料分散体をもってしても、上記したサンドミル、コボールミル、パールミル PM-DCP 型、ダイノミル、ボアミル、ビスコミル及びモーターミル等の流通式湿式ビーズミルでもって製造したインクジェットプリンター用水性記録液は、顔料の一次粒子の破砕が避けられず、貯蔵中に粘度上昇や粒子径増大等を起こし、記録液の貯蔵安定性を実用的なレベルまで解決するには至っていない。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、インクジェットプリンター用水性記録液の製造方法において、顔料の一次粒子の破砕を防ぎ、もって貯蔵安定性に優れた製造方法を見い出すことにある。

【0024】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、新規にして有用なるインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法につき鋭意検討した結果、特定の分散装置を特定条件で用いて顔料分散液として、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなるインクジェットプリンター用水性記録液を製造することによって、貯蔵安定性に優れたインクジェットプリンター用水性記録液を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0025】すなわち、本発明は、次の発明を提供する。

(1) 中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなるインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法であって、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを含む懸濁液を混合し、顔料を微分散して顔料分散液とするに当たって、分散装置として、懸濁液の供給口と吐出口を有する、セパレータを有する内壁が円筒状の外部固定容器 (I) と、その内部に所定間隙を介し設けられた、回転軸中心に回転可能な円筒状ロータ (II) とからなり、当該ロータ (II) が、円筒内部に中空の液室を有し、液室に向かって懸濁液が供給できる、当該供給口に対向するスリットと、液室外部に通じる円筒側壁に複数の液吐出孔とを有するロータ (II) であり、当該外部固定容器 (I) が、当該ロータの円周外壁面と所定間隙を介して対向する、分散メディアよりも小さい所定径の複数の穴を有するセパレータが円筒状内壁に設けられた外部固定容器 (I) であり、当該ロータとセパレータとの間隙には分散メディアが充填された分散装置を用い、ロータ (II) を回転させながら、容器 (I) の供給口からロータのスリットに向けて、液室に懸濁液を供給し、遠心力にて吐出孔から懸濁液を放出し、分散メディアを介してセパレータを通過した懸濁液を容器 (I) の吐出口から取り出すに当たり、当該分散装置内での滞在時間が 30 秒以下となる様に懸濁液を供給して、顔料を微分散して顔料分散液とすることを特徴とするインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0026】(2) ロータ (II) の回転軸が、水平に設けられている上記 1 記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0027】(3) 懸濁液を保持する容器と、循環ポンプを更に設け、顔料が所定の粒子径となった顔料分散液となる様、液吐出口、懸濁液を保持する容器、循環ポンプ、液供給口をこの順序となる様に連結し、懸濁液を上記滞在時間の範囲となる様に循環させ、繰り返して当該懸濁液を処理し、顔料分散液を得る上記 1 または 2 記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0028】(4) アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価 30~150 KOHmg/g のカルボキシル基を有する有機高分子化合物である上記 1、2 または 3 記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0029】(5) アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価 30~150 KOHmg/g かつ水酸基価 20~120 KOHmg/g の、カルボキシル基と水酸基を有する有機高分子化合物である上記 1、2、3 または 4 記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0030】(6) アニオン性基を塩基性化合物で中和して水溶性化したアニオン性基を有する有機高分子化

合物と水性媒体と顔料とを混合し懸濁液として、懸濁液の液媒体中に顔料を均一に微分散させるに当たり、分散装置として、懸濁液の供給口と吐出口を有する、セパレータを有する内壁が円筒状の外部固定容器（I）と、その内部に所定間隙を介し設けられた、回転軸中心に回転可能な円筒状ロータ（II）とからなり、当該ロータ（II）が、円筒内部に中空の液室を有し、液室に向かって懸濁液が供給できる、当該供給口に対向するスリットと、液室外部に通じる円筒側壁に複数の液吐出孔とを有するロータ（II）であり、当該外部固定容器（I）が、当該ロータの円周外壁面と所定間隙を介して対向する、分散メディアよりも小さい所定径の複数の穴を有するセパレータが円筒状内壁に設けられた外部固定容器（I）であり、当該ロータとセパレータとの間隙には分散メディアが充填された分散装置を用い、ロータ（II）を回転させながら、容器（I）の供給口からロータのスリットに向けて、液室に懸濁液を供給し、遠心力にて吐出孔から懸濁液を放出し、分散メディアを介してセパレータを通過した懸濁液を容器（I）の吐出口から取り出すに当たり、当該分散装置内での滞在時間が 3 0 秒以下となる様に懸濁液を供給して、顔料を微分散して顔料分散液とした後、酸性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物を析出させることにより顔料をアニオン性基を有する有機高分子化合物で被覆し、次いで塩基性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物のアニオン性基を中和して水性媒体中に分散させて水性分散体とし、これを用いて、インクを調製する上記 1、2、3、4 または 5 記載のインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法。

【0031】

【発明の実施の形態】

【0032】本発明は、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなるインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法において、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを含む懸濁液を混合し、顔料を微分散して顔料分散液とするに当たって特定の分散装置を用いる。

【0033】本発明において使用する分散装置は、上記（1）で説明の通りであるが、例えば図 1 に示される様な、短い円筒形粉碎部内のロータとセパレータを有する分散媒体攪拌型分散装置が挙げられる。

【0034】以下、図 1 を例に説明する。本発明で利用できる分散装置は、外部固定容器（I）〔以下、外部固定容器 1 と表示する。〕内に、所定の間隙を介して、円筒状ロータ（II）〔以下、円筒状ロータ 2 と表示する。〕がその回転軸 3 を中心に回転可能な様に設けられている。回転軸 3 の向きは任意だが、水平、即ち地表面に対して平行となる関係となっていることが後述する理由から好ましい。図 1 では、好ましい向きで示してある。また容器 1 には、顔料を含む懸濁液を供給するため

の供給口 4 と、吐出口 9 とが設けられている。

【0035】外部固定容器 1 の内壁には、顔料を含む懸濁液中の顔料粒子が所定の粒子径となった時に通過可能となる所定径の複数の穴を有するセパレータ 8 が固定されており、容器 1 とロータ 2 の間隙には、懸濁液中の顔料を粉碎するための、所定径の分散メディア 7 の粒子が充填されている。

【0036】一方、ロータ 2 の円筒内部には、中空となった液室 6 が設けられており、供給口 4 から供給された顔料を含む懸濁液が、更に液室 6 に供給出来るように、回転軸を中心にして 2 つの異なる半径の円で挟まれた形状のリング状切れ目からなるスリット 5 が設けられている。そして、このスリット 5 は供給口 4 に対向している。

【0037】このロータ 2 の円筒側壁には、矢印の通りに液室 6 外部に通じる液吐出孔（符号なし）が複数設けられている。このロータ 2 の各液吐出孔は、分散メディア 7 の粒子より大きい孔径を有しており、当該懸濁液はこの液吐出孔から放出される様になっており、一方、セパレータ 8 に設けられた吐出口 9 に繋がる個々の穴の径は、この分散メディア 7 の粒子よりも小さい径になっており、分散メディア 7 自体が吐出口 9 に流出しない様になっている。

【0038】そして、ロータ 2 の円周外壁面とセパレータ 8 とは対向しており、当該懸濁液は、液室 6 から分散メディア 7 の粒子が充填されている、容器 1 とロータ 2 との間隙に液吐出孔を通じて供給される様になっている。

【0039】当該懸濁液は、供給口 4 から、スリット 5 を通じて液室 6 に向けて矢印に示される様に供給される。ロータ 2 を回転軸 3 中心に回転させた状態で当該懸濁液が中空の液室 6 に供給されると、この分散装置に固有の原理で顔料の粉碎が行われる。

【0040】本発明で用いる装置の特徴は、ロータ 2 を回転させると遠心力が発生し、メディア 7 はセパレータ 8 内壁部に層状に押し付けられる。同時に、ロータ 2 の回転運動により、メディア 7 間に強力な剪断力が発生する。更に、遠心力と、当該顔料を含む懸濁液の流れる方向が同一なため、均一な粉碎・分散とセパレータ 8 からの大流量の当該懸濁液の排出が可能で、分散装置内の試料の滞在時間を短くできる。

【0041】遠心力により液吐出孔から放出された当該懸濁液中の顔料は、分散メディア 7 の粒子が充填された間隙で粉碎され、セパレータ 8 に設けられた穴径よりも小さい顔料粒子となった段階で、当該穴を通過し、懸濁液の液媒体と共に、吐出口 9 から取り出される。こうして顔料が微分散された顔料分散液は吐出口 9 に取り出される。

【0042】尚、ロータ 2 の回転軸 3 を水平とするのは、この遠心力による効果をより充分に利用するため

ある。

【0043】本発明において使用する分散装置の運転条件は、分散装置内での試料の滞在時間を30秒以下／パス（通過）とするのが好ましい。試料の滞在時間が長くなると顔料の一次粒子破碎が起きやすく、シャープな粒度分布が得られなくなる。その他の運転条件（回転数、分散試料温度、分散時間等）としては特に限定されるものではないが、装置の大きさ（容量）、分散試料の種類や量、目標とする粒度分布などによって適宜設定される。

【0044】本発明では、上記した通り特定の有機高分子化合物と顔料とを含む懸濁液を、上記した様な分散装置に通過（パス）させることにより、顔料が微分散された顔料分散液を得る。供給口4への当該懸濁液の供給は、通常ポンプ（図示せず）によって行い、常に液室6が満たされている様に、当該懸濁液を連続供給するのが好ましい。

【0045】当該懸濁液を分散装置に1回パス（通過）させただけで、十分に顔料が微分散した顔料分散液が得られない場合においては、2回以上パスすることが好ましい。1回目パスよりは、2回以上繰り返してパスした場合の方が、液媒体に占める、当該穴より小さい所定粒子径未満の顔料粒子の含有率はより高くなる。こうして分散装置を通す懸濁液中の顔料粒子含有率が飽和し一定になるまで、繰り返すことにより、当該セパレータ8の穴径よりも小さい、所定粒子径に粉碎され液媒体に微分散された、顔料粒子が均一に安定的に微分散した顔料分散液とすることが出来る。

【0046】繰り返して、当該懸濁液を処理し、顔料分散液を得る場合には、当該懸濁液を保持する容器（図示せず）と、循環ポンプ（図示せず）を更に設け、顔料が所定の粒子径となった顔料分散液となる様、液吐出口9、懸濁液を保持する容器、循環ポンプ、液供給口4をこの順序となる様に連結し、懸濁液を上記滞在時間の範囲となる様に循環させるのが好ましい。

【0047】本発明において、容器1とロータ2間に充填する分散メディア7の種類は、特に制約されるものではないが、例えばガラスビーズ、酸化ジルコニアビーズ、スチールビーズ、セラミックビーズなどが挙げられる。ビーズの充填量もまた特に制約されるものではないが、一例として当該間隙内容積の20～50%とすることが望ましい。

【0048】ビーズの大きさとしては細くなるほど分散能力が上がる反面、セパレータでのビーズの分離のために大きな圧力を必要とするため、適正な範囲、例えば、直径0.05～3mm、好ましくは直径0.1～1mmのビーズを用いる。

【0049】次に本発明の顔料分散液を得るのに用いる、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを含む懸濁液について説明する。

【0050】本発明で用いる顔料としては、特に限定されるものではなく、従来公知のものが使用できる。一例を示すと、キナクリドン系顔料、キナクリドンキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、ベンツイミダゾロン系顔料又はアゾ系顔料などの有機顔料、カーボンブラック、酸化チタン、弁柄などの無機顔料等が挙げられる。更には、従来公知の顔料誘導体、例えばアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系等の顔料誘導体を適宜用いることができる。

【0051】これらは粉体として用いても、ウェットケーキとして用いても、あるいは水性スラリーとして用いても構わない。更には、水溶性有機溶剤を適宜用いることもできる。

【0052】本発明において使用するアニオン性基を有する有機高分子化合物としては、公知慣用のものが使用できるが、アニオン性基に基づく酸価（ $\text{KOH mg/g}$ ）が30～150の範囲にある有機高分子化合物が好ましい。アニオン性基としては、カルボキシル基が代表的である。

【0053】そのような有機高分子化合物としては、例えば、ビニル系共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ロジン変性樹脂などが挙げられる。これらの中でも、カルボキシル基の導入の容易さ、被膜の強靱性などの面から、ビニル系共重合体、ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂が好ましい。

【0054】本発明において使用するビニル系共重合体としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル樹脂、（メタ）アクリル酸エステルースチレン共重合体樹脂、スチレンー（無水）マレイン酸共重合体樹脂、含フッ素ビニル系共重合体樹脂などが挙げられる。

【0055】また、本発明において使用するポリエステル樹脂としては、例えば、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、適度な水溶性または水分散性を付与するため、アニオン性基としてカルボキシル基を含有することが必須である。

【0056】カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、（無水）マレイン酸、マレイン酸モノブチルの如きマレイン酸モノアルキル類、イタコン酸モノブチルの如きイタコン酸モノアルキル類などが挙げられるが、特にアクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸が好ましい。

【0057】重合性モノマー組成物中に含まれるカルボキシル基を有する重合性ビニルモノマー以外の重合性ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトル

10

20

30

40

50



エン、 $\alpha$ -メチルスチレンの如き芳香族ビニルモノマー類；アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチルの如きアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 $tert$ -ブチル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ブトキシメチル、メタクリル酸エトキシジエチレングリコール、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸イソボルニルの如きメタクリル酸エステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、パーサチック酸ビニル、プロピオン酸ビニルの如きビニルエステル類；（メタ）アクリロニトリルの如き重合性ニトリル類；フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンまたはクロロトリフルオロエチレンの如きフッ素原子を有するビニルモノマー類；メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、 $N$ -ビニルイミダゾール、 $N$ -ビニルカルバゾールの如き第3級アミノ基含有モノマー類；2-（2'-ヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロシ-4-（2-メタクリロイルオキシエトキシ）ベンゾフェノン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルメタクリレート、の如き紫外線吸収性または酸化防止性を有するモノマー類； $N$ -ビニルピロリドン、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチル、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテル、ジアセトンアクリルアミド、 $N$ -メチロールアクリルアミド、 $N$ -ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドの如き $N$ -アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド類などの官能基含有モノマー類； $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランの如き加水分解性アルコキシシラン基を有するモノマー類；メタクリル酸2-ホスホオキシエチル、メタクリル酸4-ホスホオキシブチルの如き磷酸基含有モノマー類；分子末端に重合性不飽和基を1個有するマクロモノマー類などが挙げられるが、特にアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル及びスチレンが好ましい。

【0058】重合性ビニルモノマー組成物の重合方法は、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合など公知の各種重合方法が利用できるが、溶液重合が簡便なので好ましい。重合開始剤としては、公知の過酸化物質やアゾ系化合物が使用できる。

【0059】本発明において使用するカルボキシル基を有するポリエステル樹脂は、カルボキシル基含有化合物

と水酸基含有化合物とを、カルボキシル基が残存するように、熔融法、溶剤法などの公知の方法によって脱水縮合反応を行って製造される。

【0060】ポリエステル樹脂は、一塩基酸、二塩基酸、多塩基酸の如きカルボキシル基を有する化合物と、ジオール、ポリオールの如き水酸基を有する化合物とを適宜選択して脱水縮合させて得られるものであり、さらに、油脂類または脂肪酸類を使用したものがアルキッド樹脂となる。

10 【0061】本発明において使用するポリエステル樹脂が有するカルボキシル基は、主に、ポリエステル樹脂を構成する二塩基酸または多塩基酸に由来する未反応のカルボキシル基である。

20 【0062】二塩基酸または多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、（無水）コハク酸、セバシン酸、ダイマー酸、（無水）マレイン酸、（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、（無水）トリメリット酸、（無水）ピロメリット酸などが挙げられる。

30 【0063】二塩基酸または多塩基酸以外に使用可能なカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、テレフタル酸ジメチルの如き酸の低級アルキルエステル類；安息香酸、 $p$ -ターシャリブチル安息香酸、ロジン、水添ロジンの如き一塩基酸類；脂肪酸および油脂類；分子末端に1または2個のカルボキシル基を有するマクロモノマー類；5-ソジウムスルフォイソフタル酸およびそのジメチルエステル類などが挙げられる。

40 【0064】水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 5-ペンタンジオール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、の如きポリオール類；「カージュラ E-10」（シェル化学工業株式会社製の合成脂肪酸のグリシジルエステル）などのモノグリシジル化合物類、分子片末端に水酸基を2個有するマクロモノマー類などが挙げられる。

50 【0065】また、ポリエステル樹脂を合成する際に、ひまし油、12-ヒドロキシステアリン酸などの水酸基



含有脂肪酸または油脂類；ジメチロールプロピオン酸、 $p$ -ヒドロキシ安息香酸、 $\epsilon$ -カプロラク톤の如きカルボキシル基と水酸基とを有する化合物なども使用できる。

【0066】さらに、二塩基酸の一部をジイソシアネート化合物に代えることもできる。本発明において使用するカルボキシル基を有するポリエステル樹脂として、カルボキシル基を有する重合性モノマーをポリエステル樹脂にグラフトした変性ポリエステル樹脂も使用することができる。

【0067】カルボキシル基を有するポリウレタンは、水酸基を有するセグメントとして、ジメチロールプロピオン酸の如きカルボキシル基および水酸基を有する化合物を使用することにより、容易に製造することができる。

【0068】本発明において使用するカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂は、カルボキシル基を導入する成分としてのジメチロールプロピオン酸の如きカルボキシル基および水酸基を有する化合物を含有するポリオール成分と、ポリイソシアネート成分とを反応させること

によって、容易に製造することができる。

【0069】ポリオール成分としては、ポリエステルの製造方法において掲げたジオール成分のほか、必要に応じて、3官能以上のポリオール化合物を使用することもできる。

【0070】ポリイソシアネート成分には、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添メタキシリレンジイソシアネート、粗製4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如きジイソシアネート化合物のほか、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートの如きポリイソシアネート化合物も使用できる。

【0071】ポリウレタン樹脂は、公知の方法で製造できる。例えば、イソシアネート基と反応しない不活性な有機溶剤溶液中で、室温又は40～100℃程度の温度で付加反応を行うのが好ましい。その際、ジブチル錫ジラウレート等の公知の触媒を使用しても良い。

【0072】ポリウレタン樹脂を製造する際の反応系には、例えばジアミン、ポリアミン、 $N$ -メチルジエタノールアミンの如き $N$ -アルキルジアルカノールアミン；ジヒドラジド化合物などの公知の鎖伸長剤も使用できる。

【0073】また、本発明において使用するアニオン性基を有する有機高分子化合物として、水酸基を有するビニル系共重合体またはポリエステル樹脂に、例えば無水

マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸の如き無水多塩基酸を付加反応せしめる方法によって得られるカルボキシル基を有する樹脂も使用することができる。

【0074】本発明で使用するアニオン性基を有する有機高分子化合物としては、酸価30～150の、カルボキシル基を有する有機高分子化合物が好ましい。酸価が150を越えると、親水性が高くなり過ぎるため、被塗物の耐水性が著しく低下する傾向にあり、また、酸価が30よりも低いと、酸析して中和後の水への再分散性が低下する傾向にあるので、好ましくない。

【0075】また、本発明において使用するアニオン性基を有する有機高分子化合物は、カルボキシル基に加えて、水酸基を有するものがより好ましく、水酸基に基づく水酸基価(KOHmg/g)が20～120の範囲のものがより好ましい。水酸基価は樹脂固形分1gを中和するのに必要な水酢酸と等モル数のKOHのmg量で表わす。

【0076】即ち、アニオン性基を有する有機高分子化合物が、酸価30～150でかつ水酸基価20～120の、カルボキシル基と水酸基を有する有機高分子化合物がより好ましい。水酸基価が120を越えると、親水性が高くなり過ぎるため、被塗物の耐水性が低下する傾向にあり好ましくない。有機高分子化合物に結合した水酸基は、焼き付け塗料、焼き付けインキ、捺染剤などに使用するとき、硬化剤と反応して、より強固な膜を形成することができる。

【0077】カルボキシル基および水酸基を有するビニル系共重合体は、カルボキシル基を有するビニル系共重合体を製造する際に使用した重合性モノマーと水酸基を有する重合性モノマーとを共重合する方法により、容易に製造することができる。

【0078】水酸基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチルの如き水酸基を有するアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル；「ブラクセル FM-2」、「ブラクセル FA-2」（ダイセル化学工業株式会社製）に代表されるラクトン化合物を付加したメタアクリルモノマー類；メタクリル酸ポリエチレングリコールモノマー類；モノメタクリル酸ポリプロピレングリコールモノマー類；ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルの如き水酸基を有するアルキルビニルエーテル等が挙げられるが、特にアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。

【0079】カルボキシル基および水酸基を有するポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂の脱水縮合反応において、公知の方法に従って、水酸基が残存するように反

応すればよい。残存する水酸基は、ジオール化合物、ポリオール化合物またはカルボン酸ポリオール化合物などに由来する未反応基である。

【0080】本発明において使用するカルボキシ基を有するビニル系共重合体及びポリウレタン樹脂は、数平均分子量が5,000~20,000の範囲にあるものが好ましい。数平均分子量が5,000よりも小さい場合、得られた水性顔料分散体を被覆剤に使用した時に、塗膜が脆くなる傾向にあるので好ましくない。また、数平均分子量が、20,000よりも大きい場合、微細な水性顔料分散体を得にくくなる傾向にあるので好ましくない。

【0081】本発明において使用するポリエステル樹脂は、分岐型であることがほとんどなので、線状のビニル系共重合体などの場合とは異なり、数平均分子量が小さい場合であっても重量平均分子量が大きいので、塗膜として充分なる強靱性を有する。従って、当該ポリエステル樹脂は、数平均分子量が1,000~20,000の範囲にあるものが好ましく、重量平均分子量では、5,000~100,000の範囲にあるものが好ましい。

【0082】次に、本発明の製造方法をその工程に従って、順次、説明する。本発明では、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを含む懸濁液を、顔料が所定粒子径で狭い粒子径分布となり、均一に安定的微分散するまで上記した分散装置に通して、充分に混合して顔料分散液とする。

【0083】この懸濁液には、当該有機高分子化合物と顔料の他に、分散すべき媒体たる液媒体とが通常は含まれる。この液媒体としては、有機溶剤や水性媒体が用いられる。本発明では、液媒体を構成する主たる溶媒が、有機溶剤のものを有機溶剤媒体、水のものを水性媒体という。

【0084】塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを混合、分散する工程としては、次の2方法が適当である。

【0085】(1) 有機溶剤媒体中で、塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを混合し懸濁液とし、顔料を分散した後、水性媒体中に分散する。

(2) 水性媒体中で、塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを混合し、分散する。

【0086】塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを混合し、分散する工程に適用できる第1の方法である有機溶剤中での分散では、まず、塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物の有機溶剤溶液と顔料とを含む懸濁液を得て、これを、上記した様な、短い円筒形粉碎部内のロータとセパレータを有する分散媒体攪拌型分散装置を用いて微細に分散する。

【0087】この時、使用される有機溶剤は、一般にアニオン性基を有する有機高分子化合物に対する溶解性が良く、アニオン性基を有する有機高分子化合物の合成上も問題がないもの、蒸気圧が水より高く、脱溶剤し易いもの、更に、水と混和性のあるものが好ましい。

【0088】このような溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、酢酸エチル、テトラヒドロフランなどが特に好ましい。水との混和性は低いが、メチルイソプロピルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-プロピル、塩化メチレンなども使用できる。

【0089】有機溶剤媒体中に分散させた、塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とからなる顔料分散液を更に水性媒体中に分散させるには、次のような方法が適当である。

【0090】水性媒体中に分散する時には、通常の低シェアーでの攪拌、ホモジナイザーなどでの高シェアー攪拌、あるいは、超音波などを使用して行う。また、水性媒体中への分散を補助する目的でもって、界面活性剤や保護コロイドなどを、塗膜の耐水性を著しく低下させない範囲で併用することもできる。

【0091】アニオン性基を有する有機高分子化合物を中和するための塩基性化合物としては、無機塩基と有機アミンが挙げられる。無機塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムや水酸化リチウム等が挙げられる。有機アミンとしては、例えばアンモニア、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブチルアミン、*N*-メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-エチル-2-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-(アミノエチル)エタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、ピペリジン、モルフォリン等が挙げられる。

【0092】次に、塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを混合し、分散する工程に適用できる第2の方法である水性媒体中での分散は、まず、アニオン性基を有する有機高分子化合物のアニオン性基を前記した塩基性化合物を用いて中和し、水性媒体中で顔料と混合し、分散する。

【0093】この時、水に溶解または分散したアニオン性基を有する有機高分子化合物が、有機溶剤を含有していても差し支えないし、脱溶剤を行って実質的に水のみのものであってもよい。顔料は、粉末顔料、水性スラリー、プレスケーキのいずれも使用できる。分散方法、有機溶剤、塩基性化合物は、有機溶剤媒体中での分散の場合と同じ方法、同じ材料で可能である。

【0094】有機溶剤系、水性系いずれの分散の場合であっても、顔料の分散を補助する目的のために、顔料分

散剤や湿潤剤を塗膜の耐水性を低下させない範囲で使用することもできる。

【0095】塩基性化合物で中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料とを混合、分散する上記方法としては、前者(1)の方法が好適である。

【0096】本発明では、上記した通り、顔料分散液を得て、それを用いて公知慣用の方法により、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなるインクジェットプリンター用水性記録液を得る。

【0097】本発明の当該水性記録液は、好適には、上記(6)の方法で調製できる。より具体的には、(i)アニオン性基を塩基性化合物で中和して水溶性化したアニオン性基を有する有機高分子化合物と水性媒体とを含有する、有機溶剤を含んでいても良い液媒体中に顔料を混合し懸濁液とし、懸濁液を更に充分に混合し、顔料を微分散させた後、(ii)酸性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物を析出させることにより顔料をアニオン性基を有する有機高分子化合物で被覆し、(iii)次いで塩基性化合物を加えてアニオン性基を有する有機高分子化合物のアニオン性基を中和して水性媒体中に分散させてなる水性分散体を含有することが好ましい。

【0098】上記(i)の、顔料が分散すべき液媒体に充分に均一分散していない状態にある懸濁液から、液媒体中に顔料が均一に微分散した顔料分散液を得る工程にて、上記した様な特定の分散装置を用いるわけである。尚、本発明では、酸性化合物を用いてアニオン性基を有する有機高分子化合物を析出させることを、酸析と称する場合がある。

【0099】また、顔料を分散する際、あるいは、分散後であって酸析する前に、顔料以外の物質、例えば、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、被覆剤バインダーの硬化触媒、防錆剤、香料、薬剤などを添加することもできる。

【0100】アニオン性基を有する有機高分子化合物と顔料との割合は、顔料100重量部に対して、アニオン性基を有する有機高分子化合物の固形分量で10~200重量部の範囲が好ましい。アニオン性基を有する有機高分子化合物の使用量が10重量部よりも少ない場合、顔料を充分微細に分散しにくくなる傾向にあり、また、200重量部よりも多い場合、分散体中の顔料の割合が少なくなり、水性顔料分散体を塗装剤などに使用した時に、配合設計上の余裕がなくなる傾向にあるので、好ましくない。

【0101】水性媒体中に微分散された顔料をアニオン性基を有する有機高分子化合物で被覆する目的で行われる酸析は、酸性化合物を加えてpHを中性または酸性とすることによって、塩基性化合物によって中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物を析出させるもの

である。

【0102】使用される酸性化合物としては、例えば、塩酸、硫酸、磷酸、硝酸の如き無機酸類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸の如き有機酸類などが使用できるが、排水中の有機物が少なく、かつ、酸析効果も大きい塩酸、硫酸が好ましい。酸析時のpHは3~6の範囲が好ましいが、顔料によっては酸によって分解されるものもあり、このような顔料の場合には、pH4~7の範囲で酸析することが好ましい。また、酸析を行う前に、系に存在する有機溶剤を減圧蒸留、常圧蒸留などの方法を用いて予め除いておくことが好ましい。

【0103】酸析後、必要に応じて濾過および水洗を行って、アニオン性基を有する有機高分子化合物で被覆された顔料の含水ケーキを得る。濾過方法としては、吸引濾過、加圧濾過、遠心分離など公知の方法が採用できる。

【0104】この含水ケーキは、乾燥させることなく、含水した状態のまま塩基性化合物でもってアニオン性基を再中和することによって、顔料粒子が凝集することなく、微細な状態を保持したままで、水性媒体中に再分散される。再分散させるための塩基性化合物としては、アニオン性基を有する有機高分子化合物を中和するために使用した塩基性化合物と同じ物が使用できる。

【0105】このようにして得られる塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる水性分散体は、体積平均粒子径が10~500nmの範囲にあるものが好ましい。体積平均粒子径が500nmよりも大きい場合、塗膜の光沢、発色性、着色力に優れたものが得難くなる傾向にあるので好ましくなく、また、体積平均粒子径が10nmよりも小さいものを得ることは非常に困難で現実的ではない。

【0106】本発明で得られる塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる水性分散体の評価方法としては、例えば次の様な方法がある。

【0107】まず、水性分散体に更にインクとしての印字特性を付与するため、エチレングリコール、グリセリン、pH調整剤、活性剤等を加えてインクジェットプリンター用水性記録液に調製した後、インクジェットプリンターのカートリッジに詰めて画像を印刷する。

【0108】更に貯蔵安定性の評価としては、例えば調製したインクジェットプリンター用水性記録液を70℃の恒温槽中に静置保存し、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化を測定することにより評価できる。

【0109】上記のようにして得られるインクジェットプリンター用水性記録液を用いて記録画像を形成させる方法としては、例えばオンデマンドタイプのインクジェットプリンターを用いて、各種の紙、シート、フィルム、繊維、金属等に印字させる方法がある。

【0110】インクジェットプリンターとしては、特に

限定されないが、例えばプリンターヘッドに圧電素子を用いたピエゾ方式や、記録液に熱エネルギーを加え微細孔から記録液を液滴として吐出させて記録するサーマル方式等があげられる。更に、印字後に熱や紫外線等のエネルギーを加えることによって画像を定着させることも可能である。

【0111】上記のようにして製造された水性顔料分散液はインクジェットプリンター用水性記録液として極めて実用的に使用できる。

#### 【0112】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例において、「部」および「%」は、特に断りのない限り、すべて重量基準である。

【0113】また、以下の実施例における分子量は、G\*

スチレン	200部
メタクリル酸n-ブチル	400部
アクリル酸n-ブチル	50部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	150部
メタクリル酸	200部
パーブチル O	80部
(日本油脂(株)製のtert-ブチルパーオキシオクトエート)	

【0117】とからなる混合液を4時間掛けて滴下した。更に、同温度で8時間反応を続けた。反応混合物を室温まで放冷した後、不揮発分が50%となるようにメチルエチルケトンを加えて希釈して、酸価130、水酸基価65、数平均分子量13,000の有機高分子化合物溶液Aを得た。

【0118】<合成例2> (低酸価スチレン/アクリル※30

メタクリル酸n-ブチル	700部
アクリル酸n-ブチル	50部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	150部
アクリル酸	100部
パーブチル O	80部

【0120】とからなる混合液を4時間掛けて滴下した。更に、同温度で8時間反応を続けた。反応混合物を室温まで放冷した後、不揮発分が50%となるようにメチルエチルケトンを加えて希釈して、酸価65、水酸基価65、数平均分子量9,000の有機高分子化合物溶液Bを得た。

【0121】<合成例3> (低水酸基価アクリル系共重★

メタクリル酸n-ブチル	735部
アクリル酸n-ブチル	50部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	75部
アクリル酸	140部
パーブチル O	80部

【0123】とからなる混合液を4時間掛けて滴下した。更に、同温度で8時間反応を続けた。反応混合物を室温まで放冷した後、不揮発分が50%となるようにメ

\*PC (ゲルパーミッションクロマトグラフィー) により測定したものである。

【0114】また、インクジェットプリンターに、キャノン社製のインクジェットプリンターBJC-400J、インクジェットプリンター用水性記録液の粘度測定にR-500型粘度計 (東機産業社製、60rpm値)、体積平均粒子径測定にマイクロトラックUPA-150 (日機装社製レーザードップラー式粒度分布計) を使用した。

10 【0115】<合成例1> (スチレン/アクリル系共重合体の合成)

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置および還流冷却管を備えた容量3リットルの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン1,000部を仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら液温を78℃まで昇温させた後、

#### 【0116】

	200部
	400部
	50部
チル	150部
	200部
	80部
ブチルパーオキシオクトエート	
※系共重合体の合成)	

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置および還流冷却管を備えた容量3リットルの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン1,000部を仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら液温を78℃まで昇温させた後、

#### 【0119】

700部
50部
150部
100部
80部

#### ★合体の合成)

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置および還流冷却管を備えた容量3リットルの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン1,000部を仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら液温を78℃まで昇温させた後、

#### 【0122】

735部
50部
75部
140部
80部

メチルエチルケトンを加えて希釈して、酸価100、水酸基価33、数平均分子量9,000の有機高分子化合物溶液Cを得た。

21

【0 1 2 4】＜合成例 4＞（加熱架橋型共重合体の合成）  
滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置および還流冷却管を備えた容量 3 リットルの四つ口フラスコに、＊

n-ブチルメタクリレート	3 3 5 部
n-ブチルアクリレート	3 5 8 部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1 5 0 部
メタクリル酸	1 0 7 部
グリシジルメタクリレート	5 0 部
パーブチル O	8 0 部

【0 1 2 6】とからなる混合液を 4 時間掛けて滴下した。更に、同温度で 8 時間反応を続けた。反応混合物を室温まで放冷した後、不揮発分が 5 0 % となるようにメチルエチルケトンを加えて希釈して、酸価 7 0、水酸基価 6 5、数平均分子量 1 0, 0 0 0 の有機高分子化合物溶液 D を得た。

【0 1 2 7】＜実施例 1＞

（1）顔料分散工程

2 0 % 水酸化ナトリウム 4. 6 部及びイオン交換水 5 5. 4 部を加え、均一になったところへ、合成例 1 で得られた有機高分子化合物溶液 A 2 0 部を加え、攪拌して、有機高分子化合物中のカルボキシル基を 1 0 0 % 中和すると共に、有機高分子化合物を水中に溶解させた。

【0 1 2 8】次いで、Fastogen Blue TGR（大日本インキ化学工業株式会社製の銅フタロシアニンブルー顔料 C. I. Pigment Blue 1 5 : 3）2 0 部を攪拌しながらゆっくりと加え、更に 3 0 分間よく攪拌して銅フタロシアニンブルー顔料の懸濁液を得た。

【0 1 2 9】得られた銅フタロシアニンブルー顔料の懸濁液を、図 1 に示す、外部固定容器と内部攪拌装置（ロータ）を有する、ロータ回転軸が水平の分散媒体攪拌型分散装置（ベッセル容量 2 L、モーター容量 1 5 k w）を用いて分散し、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物と顔料からなる水性分散体（顔料分散液）を得た。

【0 1 3 0】尚、当該懸濁液を保持する容器と、循環ポンプを更に設け、液吐出口、懸濁液を保持する容器、循環ポンプ、液供給口をこの順序となる様に連結し、前記保持容器内において顔料が所定の粒子径の顔料分散液と※40

22

＊メチルエチルケトン 1, 0 0 0 部を仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら液温を 7 8 °C まで昇温させた後、  
【0 1 2 5】

※なるまで、懸濁液を上記滞在時間の範囲となる様に循環させた。

【0 1 3 1】この時の分散条件は、分散装置の内部攪拌装置の回転数 1 6 5 0 r p m、メディアである 0. 3 m m φ ジルコニアビーズ（株式会社ニッカトー社製 Y T Z ビーズ）充填率 4 0 %、上記銅フタロシアニンブルー顔料の懸濁液の時間当たり供給量は 9 0 0 L（分散機内滞在時間 8 秒／パス）で 1 時間循環分散であった。

【0 1 3 2】（2）溶剤蒸留

20 塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物と顔料からなる水性分散体（顔料分散液）に水を加えて倍に希釈した後、常圧蒸留によってメチルエチルケトンを蒸留した。

【0 1 3 3】（3）酸析

溶剤蒸留後の水性分散体をディスパーで攪拌しながら、1 規定塩酸を加えて水性分散体の pH を 3 ~ 5 とし、有機高分子化合物を析出させ、カルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料を被覆した。

【0 1 3 4】（4）濾過及び水洗

30 カルボキシル基を有する有機高分子化合物で被覆された顔料スラリーを吸引濾過、水洗して、含水ケーキを得た。

【0 1 3 5】（5）中和及び水性媒体への再分散

ディスパーで攪拌下、含水ケーキに、水酸化ナトリウムの 1 0 % 水溶液を加え分散体の pH を 8. 5 ~ 9. 5 とした。更に、1 時間攪拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が 2 0 % になるように調整して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなる水性顔料分散体 A - 1 を得た。

【0 1 3 6】

（6）インクジェットプリンター用水性記録液の調製

上記水性顔料分散体 A - 1	2 0. 0 部
イオン交換水	4 4. 4 部
エチレングリコール	4. 0 部
グリセリン	8. 0 部
ジェタノールアミン	2. 4 部
エマルゲン 1 4 7（花王社製のノニオン活性剤）	1. 2 部

【0 1 3 7】を混合し、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなるインクジェットプリンター用水性記録液を調製した。

50 【0 1 3 8】調製した上記記録液をキャノン社製のインクジェットプリンター B J C - 4 0 0 J のカートリッジに詰め、カラー B J ペーパー（キャノン社製）に印刷し

た結果、十分に発色の良いシアン色の画像を得た。

【0139】更に、貯蔵安定性の評価として、調製した記録液を 7 0℃の恒温槽中に静置し、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化が小さく貯蔵安定性に優れていた。

【0140】＜実施例2＞実施例1における有機高分子化合物溶液Aを合成例2で得られた有機高分子化合物溶液Bに代えた以外は実施例1と同様にして、不揮発分 2 0 %の水性顔料分散体B-1を得た。

【0141】上記水性顔料分散体B-1を実施例1と同様にインクジェットプリンター用水性記録液に調製し印刷した結果、十分に発色の良いシアン色の画像を得た。

【0142】更に、実施例1と同様にして、記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化が小さく貯蔵安定性に優れていた。

【0143】＜実施例3＞実施例1における有機高分子化合物溶液Aを合成例3で得られた有機高分子化合物溶液Cに代えた以外は実施例1と同様にして、不揮発分 2 0 %の水性顔料分散体C-1を得た。

【0144】上記水性顔料分散体C-1を実施例1と同様にインクジェットプリンター用水性記録液に調製し印刷した結果、十分に発色の良いシアン色の画像を得た。

【0145】更に、実施例1と同様にして、記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化が小さく貯蔵安定性に優れていた。

【0146】＜実施例4＞実施例1における有機高分子化合物溶液Aを合成例4で得られた有機高分子化合物溶液Dに代えて顔料を分散し、溶剤蒸留した後に、加圧下更に温度を上げ、1 2 0℃4時間加熱処理した以外は実施例1と同様にして、不揮発分 2 0 %の水性顔料分散体D-1を得た。

【0147】上記水性顔料分散体D-1を実施例1と同様にインクジェットプリンター用水性記録液に調製し印刷した結果、十分に発色の良いシアン色の画像を得た。

【0148】更に、実施例1と同様にして、記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化が小さく貯蔵安定性に優れていた。

【0149】＜実施例5＞実施例1における顔料をFastogen Super Magenta RY (大日本インキ化学工業株式会社製のキナクリドン顔料C. I. Pigment Red 122) に代えた以外は実施例1と同様にして、不揮発分 2 0 %の水性顔料分散体A-2を得た。

【0150】上記水性顔料分散体A-2を実施例1と同様にインクジェットプリンター用水性記録液に調製し印刷した結果、十分に発色の良いマゼンタ色の画像を得

た。

【0151】更に実施例1と同様にして、記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記す。比較例2に比べ、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化が小さく貯蔵安定性に優れていた。

【0152】＜実施例6＞実施例1における顔料をSymulser Fast Yellow 4192 (大日本インキ化学工業株式会社製のベンツイミダゾロン顔料C. I. Pigment Yellow 154) に代えた以外は実施例1と同様にして、不揮発分 2 0 %の水性顔料分散体A-3を得た。

【0153】上記水性顔料分散体A-3を実施例1と同様にインクジェットプリンター用水性記録液に調製し印刷した結果、十分に発色の良いイエロー色の画像を得た。

【0154】更に、実施例1と同様にして、記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化が小さく貯蔵安定性に優れていた。

【0155】＜実施例7＞実施例1における顔料をカーボンブラック#960 (三菱化学株式会社製) に代えた以外は実施例1と同様にして、不揮発分 2 0 %の水性顔料分散体A-4を得た。

【0156】上記水性顔料分散体A-4を実施例1と同様にインクジェットプリンター用水性記録液に調製し印刷した結果、十分に発色の良いブラック色の画像を得た。

【0157】更に、実施例1と同様にして、記録液貯蔵における粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、比較例3に比べ、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化が小さく貯蔵安定性に優れていた。

【0158】＜比較例1＞2 0 %水酸化ナトリウム4.6部及びビオン交換水55.4部を加え、均一になったところへ、合成例1で得られた有機高分子化合物溶液A 2 0部を加え、攪拌して、有機高分子化合物中のカルボキシル基を1 0 0 %中和すると共に、有機高分子化合物を水中に溶解させた。

【0159】次いで、Fastogen Blue T GR (大日本インキ化学工業株式会社製の銅フタロシアニンブルー顔料C. I. Pigment Blue 15:3) 2 0部を攪拌しながらゆっくりと加え、更に3 0分間よく攪拌して銅フタロシアニンブルー顔料の懸濁液を得た。

【0160】得られた銅フタロシアニンブルー顔料の懸濁液を、攪拌式ピーズミル装置DCP-3 (ドライスウェルケ社製、容量1 2 L、モーター容量4 5 kw) を用いて分散し、塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物と顔料からなる水性顔料分散体 (顔料

分散液)を得た。

【0161】この時の分散条件は、攪拌機回転数980rpm、0.3mmφジルコニアビーズ(株式会社ニッカトー社製YTZビーズ)充填率80%、上記銅フタロシアニンブルー顔料の懸濁液の時間当たり供給量516L(分散機内滞在時間84秒/パス)で1時間循環分散であった。

【0162】顔料分散後は、実施例1と同様にして、不揮発分20%の水性顔料分散体A-5を得た。

【0163】上記水性顔料分散体A-5を実施例1と同様にインクジェットプリンター用水性記録液に調製し印刷した結果、満足なシアン色の画像は得られなかった。

【0164】更に、貯蔵安定性の評価として、調製した記録液を70℃の恒温槽中に静置し、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、記録液貯蔵後の粘度及び粒子径が大きく増大した。

【0165】<比較例2>実施例5で得られたキナクリドン顔料の懸濁液を、比較例1と同様の分散機DCP-3及び分散条件で分散した後、比較例1と同様のにして水性顔料分散体A-6を得た。

【0166】上記水性顔料分散体A-6を実施例1と同様にインクジェットプリンター用水性記録液に調製し印刷した結果、満足なマゼンタ色の画像は得られなかった。

【0167】更に比較例1と同様にして、記録液貯蔵に

おける粘度の変化、体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、記録液貯蔵後の粘度及び粒子径が大きく増大した。

【0168】<比較例3>実施例7で得られたカーボンブラック顔料の懸濁液を、攪拌式ビーズミル装置システムゼータLMZ-10(株式会社アシザワ社製、容量10L、モーター容量22kw)を用いて分散した。この時の分散条件は、攪拌機回転数900rpm、0.3mmφジルコニアビーズ(株式会社ニッカトー社製YTZビーズ)充填率80%、上記カーボンブラック顔料の懸濁液の時間当たり供給量816L(分散機内滞在時間44秒/パス)で1時間循環分散であった。

【0169】顔料分散後は、実施例1と同様にして、不揮発分20%の水性顔料分散体A-7を得た。

【0170】上記水性顔料分散体A-7を実施例1と同様にインクジェットプリンター用水性記録液に調製し印刷した結果、満足なブラック色の画像は得られなかった。

【0171】更に、貯蔵安定性の評価として、調製した記録液を70℃の恒温槽中に静置し、粘度の変化及び体積平均粒子径の変化を測定した。結果を表-1に記すが、記録液貯蔵後の粘度及び粒子径が大きく増大した。

【0172】

【表1】



表-1

	水性記録液の貯蔵安定性			
	粘度 (mPa・S)		粒子径 (nm)	
	直 後	70℃7日後	直 後	70℃7日後
実施例 1	3. 2 4	3. 1 5	1 3 8	1 3 5
実施例 2	3. 0 5	3. 1 1	1 3 5	1 3 2
実施例 3	2. 9 8	2. 8 9	1 3 6	1 4 1
実施例 4	3. 0 3	3. 0 9	1 3 3	1 3 1
実施例 5	3. 3 3	3. 4 8	1 5 2	1 5 8
実施例 6	3. 5 5	3. 6 7	1 5 5	1 6 0
実施例 7	2. 5 2	2. 4 8	9 5	9 8
比較例 1	2. 6 4	8. 8 6	1 2 1	3 6 5
比較例 2	3. 0 2	1 0. 5 2	1 4 1	4 8 0
比較例 3	2. 6 0	1 5. 7 7	9 7	4 9 6

【0173】表-1に示した結果から、本発明の製造方法で得た塩基で中和されたカルボキシル基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなるインクジェットプリンター用水性記録液は、製造直後及び製造後70℃7日経過後において、粘度及び体積平均粒子径の変化が少ないことから貯蔵安定性に優れていることが理解できる。

【0174】

【発明の効果】中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物で顔料が被覆されてなるインクジェットプリンター用水性記録液の製造方法であって、分散装置として、円筒形粉碎部内のロータとセパレータを有する分散媒体攪拌型分散装置を用いて、当該分散装置内の滞在時間が30秒以内となる様にして、顔料を微分散した顔料分散液を用いてインクを調製するので、従来の分散装置を用いて得た顔料分散液で調製するのより、貯蔵安定性

に優れた極めて実用性の高いインクジェットプリンター用水性記録液を得ることができるという格別顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いる分散装置の一例の断面図である。

【符号の説明】

- 1 外部固定容器
- 2 円筒状ロータ
- 3 ロータの回転軸
- 4 供給口
- 5 スリット
- 6 液室
- 7 分散メディア
- 8 セパレータ
- 9 吐出口

【図 1】

